

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-023535
(43)Date of publication of application : 02.02.1993

(51)Int.Cl. B01D 53/34
B01D 53/30
B01D 53/34
B01D 53/34
B01D 53/34
C01B 21/40
C01B 31/20
F23J 15/00

(21)Application number : 03-203753 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 19.07.1991 (72)Inventor : KOMURO TAKEO
KURODA OSAMU
YAMASHITA HISAO
ARASHI NORIO
MIYADERA HIROSHI

(54) REMOVAL OF ACIDIC GAS FROM COMBUSTION EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously remove SO_x, NO_x and CO₂ from combustion exhaust gas containing SO_x, NO_x and CO₂.

CONSTITUTION: Gas to be treated and an absorbent (CaCO₃ slurry) are brought into contact with each other in an absorbing reactor 1 to absorb SO_x, NO_x and CO₂ in the gas. The absorbing solution is sent to a solid-liquid separator 2 to separate formed CaSO₃ and CaSO₄. The absorbing solution is further sent to a CO₂ regenerator 3 and heated to decompose Ca(HCO₃)₂ formed in the absorbing process into CO₂ gas and CaCO₃ and the CO₂ gas is subjected to a CO₂ gas fixing and reutilizing process 6 and CaCO₃ is recycled to the absorbing reactor. Continuously, a part of the absorbing solution is sent to a Ca(NO₂)₂ decomposing device 7 and Ca(NO₂)₂ formed in the absorbing process is heated to be decomposed into NO, NO₂ and solid CaO. NO and NO₂ are sent to an oxidizing device 5 to be converted to NO₂ and a part of NO₂ is added to the gas to be treated to be used in order to adjust the NO/NO₂ ratio in the gas to be treated to 1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2678697
[Date of registration] 01.08.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

01.08.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-23535

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 1 8 B	6953-4D		
53/30		8014-4D		
53/34	1 2 5 R	6953-4D		
	1 3 3	6953-4D		
	1 3 5 Z	6953-4D		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-203753

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 小室 武勇

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏

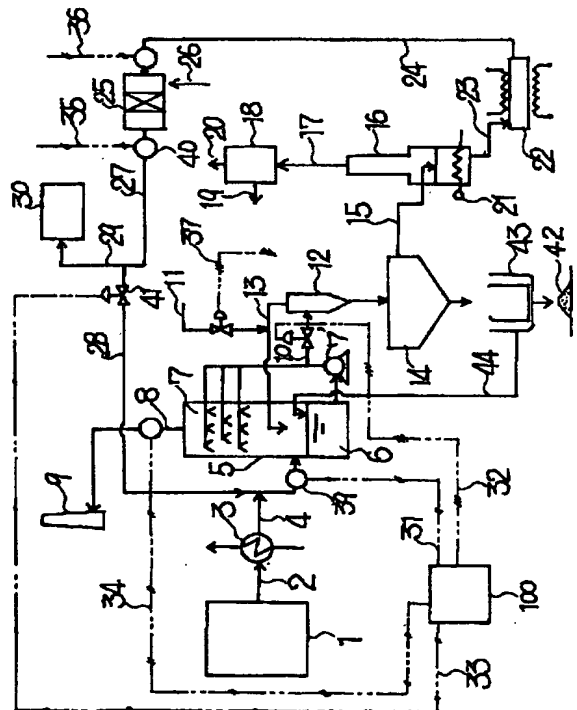
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法

(57)【要約】

【目的】 SO_x 、 NO_x および CO_2 を含む燃焼排ガス等から、 SO_x 、 NO_x および CO_2 を同時に除去する。

【構成】 吸収反応器1において、被処理ガスと吸収剤(CaCO_3 スラリー)を接触させガス中の SO_x 、 NO_x および CO_2 を吸収する。吸収液は固液分離器2に送り、生成した CaSO_3 と CaSO_4 を分離する。吸収液は CO_2 再生器3に送り、加熱して、吸収工程で生成した $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を分解し CO_2 ガスと CaCO_3 とする。 CO_2 ガスは CO_2 ガス固定・再資源化工程6に供し、 CaCO_3 は吸収反応器にリサイクルする。続いて、吸収液の一部を $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 分解器7に送り吸収工程で生成した $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を加熱して NO および NO_2 と固体の CaO に分解する。 NO および NO_2 は酸化器5に送り NO_2 とする。 NO_2 はその一部を被処理ガスに添加し被処理ガス中の NO/NO_2 比を1に調整するために使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化石燃料燃焼排ガスから SO_x 、 NO_x および CO_2 等の酸性ガスを除去する方法において、

(a) アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属化合物の一種あるいは混合物を含む吸収剤と水の懸濁液を吸収液とし、該吸収液と該化石燃料燃焼排ガスを気液接触させ SO_x 、 NO_x および CO_2 を吸収する吸収工程、

(b) 吸収工程で生成する吸収液中の硫酸塩あるいは亜硫酸塩、亜硝酸塩および炭酸塩あるいは重炭酸塩から固体状の硫酸塩あるいは亜硫酸塩を固液分離する工程、

(c) 固形物を分離した吸収液中の炭酸塩、重炭酸塩を加熱分解して高濃度 CO_2 ガスを脱離させ再生し固体状の炭酸塩を分離する工程、(d) 該硫酸塩あるいは該炭酸塩を固液分離後の吸収液の一部を加熱することにより、吸収液に含まれる亜硝酸塩を加熱分解して吸収剤の再生と高濃度の NO および NO_2 ガスを発生させる工程、(e) 発生する該 NO および NO_2 の混合ガス中の NO を酸化して NO_2 ガスに転換する工程からなることを特徴とする燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項2】 前記工程(e)からの NO_2 の一部を該燃焼排ガスに導入して、燃焼排ガス中の NO 、 NO_2 の濃度比率 NO/NO_2 モル比が1になるように調整することを特徴とする請求項1記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項3】 前記工程(b)では、吸収液に空気あるいは酸化剤を導入して亜硫酸塩を硫酸塩に酸化することを特徴とする請求項1又は2記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項4】 前記工程(c)で脱離させた CO_2 ガスは、液化、ハイドレート固化による固定化あるいは水素還元、電解還元、光分解還元により再資源として回収し原料にすることを特徴とする請求項1、2又は3記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項5】 前記工程(e)から発生する NO_2 ガスは硝酸に転換することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項6】 前記吸収剤は、カルシウム化合物あるいはマグネシウム化合物の一種あるいは混合物を用いることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項7】 前記カルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウムの一種あるいはこれらの混合物、マグネシウム化合物としては、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムの一種あるいはこれらの混合物であり、これらの供給物質を水に懸濁し吸収液とすることを特徴とする請求項6記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項8】 前記工程(c)の炭酸塩あるいは重炭酸塩の熱分解の熱エネルギーに、工程(d)の亜硝酸塩の熱分解工程から発生する熱を利用することを特徴とする

請求項1～7記載のいずれか1項記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【請求項9】 前記酸性ガスの除去方法において、吸収塔に導入する燃焼排ガス及び吸収塔出口処理ガス中の酸性ガスの濃度を検出する濃度検出器、吸収液の pH を検出する pH 検出器と、炭酸イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンを検出するイオン検出器とを設け、それぞれの検出器からの出力信号を演算器に入力させ、吸収塔出口処理ガス中の酸性ガス濃度とその設定値の信号とを照合させ、その偏差が許容値になるように吸収塔に供給する吸収剤量、燃焼排ガスと吸収液を接触させる吸収液量/燃焼排ガス量の比率を演算し、調整するようにしたことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃焼排ガス中に含まれる SO_x 、 NO_x および CO_2 ガス等の酸性ガスを吸収除去する方法に関するものであり、特に、石炭火力発電ボイラの燃焼排ガス処理に有効である。

【0002】

【従来の技術】 石炭火力から排出する燃焼排ガス中の硫黄酸化物、窒素酸化物の除去装置としては、湿式石灰石-石膏法による排煙脱硫装置とアンモニアを還元剤して金属酸化物を触媒とするアンモニア接触還元法による脱硝装置が既に稼動している。一方、大気中の CO_2 濃度は増加する方向にあり、地球温暖化の原因物質として注目されてきている。その主な発生源は石炭火力発電所のボイラ、自動車などである。 CO_2 の発生源を低減する方策としては、(1)省エネルギー化の推進、(2)化石燃料以外の新エネルギーの開発と導入、(3) CO_2 の固定化さらには再資源化による循環利用などであり、これらの技術開発は並行して進められなければならない。(3)の CO_2 の固定化にあたっては化石燃料の燃焼排ガス中の CO_2 分離回収技術が必要となる。ガスからの CO_2 分離方法にはゼオライト等に選択吸着させる吸着法、アミン水溶液等に選択吸収させる吸収法、 CO_2 選択透過膜を用いる膜分離法等がある。これらについては、現在、燃焼排ガス中の CO_2 分離回収への適用技術を確立するために活発な研究開発が進められており、実用化されつつある。

【0003】 以上のように、燃焼排ガス中の SO_x 、 NO_x の分離回収は既存技術で対応でき、 CO_2 の分離回収についても原理的には現状技術によって対応できる。従って、原理的には燃焼排ガスから SO_x 、 NO_x および CO_2 の分離回収は可能である。しかしながら、燃焼排ガスから SO_x 、 NO_x 、 CO_2 の除去及び回収プロセスの最適化を進めていくときに、それぞれを単独で行うより同時に処理できれば効率的である。燃焼排ガス中の CO_2 を回収しようとする問題は最近注目されたもの

であり、 SO_x 、 NO_x 、 CO_2 のいわゆる同時に分離回収しようとする検討が注目されてきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点及び新しいニーズに答えるために、 SO_x 、 NO_x および CO_2 の同時分離回収技術を提供することを目的とするものである。

【0005】

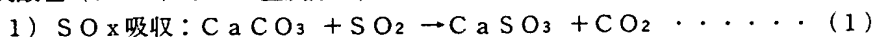
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、化石燃料燃焼排ガスから SO_x 、 NO_x および CO_2 等の酸性ガスを除去する方法において、

(a) アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属化合物の一種あるいは混合物を含む吸収剤と水の懸濁液を吸収液とし、該吸収液と該化石燃料燃焼排ガスを気液接触させ SO_x 、 NO_x および CO_2 を吸収する吸収工程、

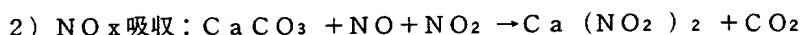
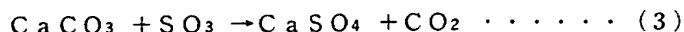
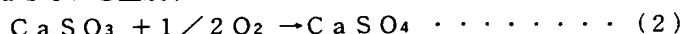
(b) 吸収工程で生成する吸収液中の硫酸塩あるいは亜硫酸塩、亜硝酸塩および炭酸塩あるいは重炭酸塩から固体状の硫酸塩あるいは亜硫酸塩を固液分離する工程、

(c) 固形物を分離した吸収液中の炭酸塩、重炭酸塩を加熱分解して高濃度 CO_2 ガスを脱離させ再生し固体状の炭酸塩を分離する工程、(d) 該硫酸塩あるいは該炭酸塩を固液分離後の吸収液の一部を加熱することにより、吸収液に含まれる亜硝酸塩を加熱分解して吸収剤の再生と高濃度の NO および NO_2 ガスを発生させる工程、(e) 発生する該 NO および NO_2 の混合ガス中の NO を酸化して NO_2 ガスに転換する工程からなることを特徴とする燃焼排ガスから酸性ガスの除去方法としたものである。

【0006】すなわち、本発明では、(a) 化石燃料燃焼排ガス等の SO_x 、 NO_x および CO_2 を含む排ガスをアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属化合物からなる吸収剤を含む吸収液と接触させ SO_x 、 NO_x および CO_2 を吸収する吸収工程、(b) 吸収工程で生成した吸収剤の硫酸塩（および／または亜硫酸塩）および亜硝酸塩および炭酸塩（および／または重炭酸塩）から硫酸塩（および／または亜硫酸塩）をシックナー等の固液分離法や流体サイクロン等の個々あるいは固液分離法等で分離する工程、(c) 硫酸塩（および／または亜硫酸塩）を分離した吸収液中の炭酸塩（および／または重炭酸塩）を（必要に応じて亜硫酸塩を含む吸収液から分離した後）加熱分解して吸収剤を再生するとともに高濃度 CO_2 ガスを生成させる工程、(d) 硫酸塩（および／または亜硫酸塩）と炭酸塩（および／または重炭酸塩）*



被処理ガス中に O_2 が含まれる場合 CaSO_3 の一部または全部が (2) 式のように反応し CaSO_4 を生成す



*を分離した吸収液の少なくとも一部を加熱し、含まれる吸収剤の亜硝酸塩を分解して吸収剤を再生するとともに高濃度の NO および NO_2 ガスを生成させる工程、

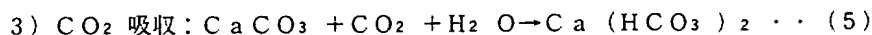
(e) 生成 NO および NO_2 の混合ガスを空気等で酸化して NO_2 ガスとする工程、の要素技術からなる。

【0007】前記除去方法において、工程 (e) で生成した NO_2 の一部を被処理ガスに混入させ、被処理ガス中の NO/NO_2 比を 1 に調整することにより NO_x の吸収性能を向上させることができ、また、工程 (b) で分離した亜硫酸塩を空気等で酸化し硫酸塩とすることもでき、工程 (c) で分離した CO_2 ガスを、液化、ハイドレート固化、水素還元、電解還元、光分解還元等の固定化あるいは再資源化工程に供することもでき、さらに工程 (e) で生成した NO_2 ガスから硝酸を生成させることもできる。また、本発明の酸性ガスの除去方法において、 SO_x 、 NO_x および CO_2 の吸収剤には、アルカリ土類金属の化合物、好ましくはカルシウム化合物もしくはマグネシウム化合物を用いるのがよく、上記カルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウムおよびこれらを主成分とする化合物を、マグネシウム化合物として、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムおよびこれらを主成分とする化合物を用いることができる。これらの化合物は水スラリー状で使用される。

【0008】さらに本発明の SO_x 、 NO_x および CO_2 の同時処理プロセスを円滑に運転させるには、吸収塔に導入する燃焼排ガス及び吸収塔出口処理ガス中の酸性ガスの濃度を検出する濃度検出器、吸収液の pH を検出する pH 検出器、炭酸イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンを検出するイオン検出器とを設け、それぞれの検出器からの出力信号を演算器に入力させ、吸収塔出口処理ガス中の酸性ガス濃度とその設定値の信号とを照合させ、その偏差が許容値になるように吸収塔に供給する吸収剤量、燃焼排ガスと吸収液を接触させる吸収液量／燃焼排ガス量の比率を演算し、調整する手段により達成できる。

【0009】

【作用】本発明の作用について、炭酸カルシウム (CaCO_3) を吸収剤の代表例とした場合を説明する。 CaCO_3 の水スラリーと SO_x 、 NO_x および CO_2 を含むガスを接触させた場合、 SO_x 、 NO_x および CO_2 は、およそ以下の反応式で吸収され固定できる。



(4) 式の NO_x 吸収反応は、反応式の示すごとく NO と NO_2 が当モル存在する場合に進みやすく、後述の $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を分解して得た NO と NO_2 を酸化して得た NO_2 の一部を被処理ガスに添加してこの条件を満たせば吸収能力を高めることができる。

【0010】吸収反応で生成する各種物質のうち、 CaSO_3 と CaSO_4 は溶解度が小さく吸収液中に固体として存在する。 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ と $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ は溶解度が大きく、吸収液中に溶解して存在する。したがって、被処理ガス中から除去される SO_x 、 NO_x および CO_2 の量と上記反応式にしたがって当量の関係にある CaCO_3 スラリーを被処理ガスに接触させれば、吸収液中の固体は CaSO_3 と CaSO_4 のみとなり、シッケナー等の固液分離方法で容易に、 CaSO_3 および CaSO_4 と、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ および $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液に分離できる。分離された固体は空気酸化等の手段で CaSO_3 を CaSO_4 に変換し、無害化を図るとともに石膏として有効利用に供することもできる。また、被処理ガス中に O_2 ガスが含まれている場合*



CO_2 は高濃度で回収でき、液化、ハイドレート固化、水素還元、電解還元、光分解還元等の固定化あるいは再資源化に供することができる。 CO_2 の放出後に残る※



$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ の分解に先立ち、予め共存する CaCO_3 を分離しておくことも一つの方法であるが $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 分解温度で CaCO_3 は安定であり、共存しても支障はない。

【0012】放出された NO と NO_2 の混合ガスは高濃度であるため空気等により容易に酸化されて NO_2 ガスとなる。好ましくは酸化剤、酸化触媒により酸化速度を速めることも可能である。 NO_2 ガスは硝酸あるいは硝酸塩として固定し有効利用に供することができる。またその一部は必要に応じて被処理ガスに添加して NO_x の吸収効率を高めるために使用する。さらに、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 分解工程には、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解後の吸収液の全てを必ずしも供する必要はなく、大部分を吸収工程にリサイクルし、その一部を供しても良い。この場合吸収液の蒸発乾固に必要な熱エネルギーが節減できると同時に反応器容量が小さくできさらには $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 濃度が高濃度となっており反応を行わせる上で好都合である。

【0013】 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ の蒸発乾固および熱分解の工程に投入した熱エネルギーを回収し $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の分解工程に利用することにより本発明の方法のエネルギー使用量を低減することができる。以上、 CaCO_3 を吸収剤とした場合を例に本発明の方法を説明したが、他のカルシウム化合物やマグネシウム化合物を使用した場合を含めて、本発明にはその発明思想範囲内

* (燃焼排ガスでは通常5%前後の O_2 が含まれている) 吸収工程で CaSO_3 はほぼ CaSO_4 に酸化されており酸化操作は不要となる場合が多い。当量より過剰の CaCO_3 を被処理ガスと接触させた場合、吸収液中には未反応の CaCO_3 が固体として残る。この場合吸収液中の固体は CaCO_3 、 CaSO_3 および CaSO_4 三種となりこれらの混合物から CaCO_3 を分離して吸収工程にリサイクルする。分離に当たっては流体サイクロン等により比重差や粒径差を利用して分けることができる。空気酸化等により CaSO_3 を CaSO_4 に酸化してから分離に供すれば、 CaSO_4 の粒径は50~100ミクロンと CaCO_3 の粒径に比べ大きいので分離は容易となる。また、前述のごとく被処理ガス中に O_2 ガスが含まれている場合には CaSO_3 は存在しない場合が多くこの操作は不要となる。

【0011】 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ と $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を含む水溶液を100℃程度に加熱すると $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ は(6)式により CO_2 を放出するとともに CaCO_3 を再生する。

※ CaCO_3 を含む $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液を蒸発乾固し400℃程度に加熱すると、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ は(7)式により分解し NO と NO_2 を放出する。

に含まれる各種の実施態様が存在する。

【0014】

【実施例】以下、本発明の具体例を図面により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

本発明の代表的な例を図1の SO_x 、 NO_x および CO_2 の同時処理プロセスにより説明する。図1において、化石燃料の燃焼器1から発生する燃焼排ガス2は熱交換器3に導かれ吸収条件に最適な温度に冷却され、ライン4から吸収塔5に導入される。吸収塔5では吸収剤を水でスラリーにした吸収液6が循環ポンプ7'により気液接触のスプレイ部7に供給され、吸収液は吸収塔5内をポンプ7'により循環する。燃焼排ガス中の SO_x 、 NO_x および CO_2 は主にこの気液接触部7で吸収され、吸収液6に吸収固定される。 SO_x 、 NO_x および CO_2 が吸収された処理ガス8は煙突9から排出される。吸収液6の一部はライン10から抜き出される。吸収塔5には別途、燃焼排ガス4の流量、ライン4、8のガス中の SO_x 、 NO_x および CO_2 の濃度及びライン10からの抜き出し量等の電気信号を演算器100に送り、ライン11から供給する吸収剤量を調整する。実際には上記反応式で生成する硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩により吸収剤11の量が制御される。吸収液6の一部は固形物を濃縮するためにサイクロン12に導かれる。

【0015】吸収液6は上記の反応式のように炭酸ガ

ス、 NO_2 は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ として液相側に存在し、固体は SO_2 が固定した CaSO_3 、 CaSO_4 である。サイクロン12で濃縮された吸収液はさらにシックナー14において固液分離を行い30~40%のスラリーは遠心分離器43により脱水し石膏42を回収する。遠心分離機で脱水した液はライン44から吸収塔5に戻す。 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を含む液15は蒸発器16の CO_2 回収系に導き100℃に加熱することにより $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を分解させ高濃度の CO_2 ガス17を回収する。ライン17には CO_2 と水分が含まれているので、 CO_2 と水を分離する分離器18に導入する。水分19は吸収塔5に戻す。一方、ライン20の高濃度 CO_2 ガスは液化、ハイドレート固化、水素還元、電解還元、光水分解還元等の固定化あるいは再資源化工程に供給する。蒸発器16の熱源21は熱交換器3の燃焼排ガスの熱などが利用される。

【0016】 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を分解した残りの固形物23は $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を分解するために加熱炉22に供給する。 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ は400~600℃に加熱することにより NO_2 と NO に分解する。 NO_2 と NO の混合ガス24は NO を酸化するために酸化器25に送り大部分の NO を酸化剤26により NO_2 に酸化する。ここで生成される NO_2 は、前記(4)式の反応を吸収塔内で促進させるためにライン27、28から燃焼排ガス4に、 NO/NO_2 のモル比の設定値が1近傍になるように調整しながら供給する。ライン27の余剰の NO_2 量はライン29から硝酸への転換器20に送る。燃焼排ガス中の NO/NO_2 のモル比を設定値に調整するには、 NO_2 濃度センサー、燃焼排ガス中の NO 、 NO_2 濃度センサー及び調整弁41によって制御される。それぞれの濃度信号はライン33、34、35、36から演算器100に入力させ調整弁41を作動させる。

【0017】吸収塔5では燃焼排ガスは吸収剤と気液接触させることにより、 SO_x 、 NO_x および CO_2 は前述の反応(1)から(5)の反応式により吸収剤に吸収される。このとき、 CaCO_3 供給量を、被処理ガス中から除去する SO_x 、 NO_x および CO_2 の量と上記、反応式に従ってほぼ当量になるように調節する。この時、供給 CaCO_3 は完全に反応し未反応分は残留しないように調整する。吸収液6はライン10より固液分離器12、14で CaSO_3 は別途酸化器に送り CaSO_4 に酸化し石膏42を回収する。固液分離操作を経た吸収液は100℃程度に加熱すると $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ が分解する。反応は前述(6)式で進み CO_2 ガスと(吸収液に懸濁した状態の) CaCO_3 を生成する。 CO_2 ガスは CO_2 ガス固定・再資源化工程18に供し、 CaCO_3 は吸収塔にリサイクルする。 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解操作を経た後の吸収液の一部を $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を分解する。

【0018】実施例2

図1の実施例において吸収反応における CaCO_3 供給量を、前記反応式に基づく被処理ガス中から除去される SO_x 、 NO_x および CO_2 の量の化学反応論量より過剰にし、高い酸性除去率を得ることができる。それには図1のライン11から供給する吸収剤供給量を多くすることで可能である。しかし、吸収液には供給した未反応吸収剤が残り、石膏、吸収剤を分離する必要がある。例えば、吸収剤に石灰石を用いたときには吸収液のスラリーの固形物には、石膏、石灰石の混合物であり、これを分離することも可能である。通常石膏の粒径は50~70 μm であり、石灰石が10 μm と小さいので粒径によって分級し、石灰石は吸収塔に戻すことができる。その他の操作は実施例1と同様である。

【0019】実施例3

図2の吸収塔による燃焼排ガスを模擬したガス組成により以下に実施例を示す。図2の吸収塔150は内径70mm ϕ で高さが1.7mである。模擬燃焼排ガス151は吸収塔150の下部から供給し、吸収液153と向流で気液接触させて実験を行った。吸収液の調整は調整タンク152から吸収剤のスラリーを供給して行った。また、吸収液への添加剤は調整タンク154からスラリーにして供給して行った。以下は上記に示した反応器による実施例である。

【0020】図3は、 SO_2 1000ppm、 N_2 残りの模擬燃焼排ガスによる吸収液中の CaCO_3 濃度と SO_2 の除去率を○記号で示す。このとき吸収液量20リットルに対して模擬燃焼排ガス量は1Nm³の割合で接触させた。液中の CaCO_3 濃度が高くなると脱硫率も高くなる。 NO 、 NO_2 除去率を図3の△、▲記号で示す。 NO 単独(▲)では殆ど吸収液に除去されないのに対して、 $\text{NO}_2}/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ が0.2の時

(△)、除去率は26から33%の値を得た。 NO 単独では殆ど吸収されないが、 NO_2 が共存すると NO の吸収除去性能を高める作用が明らかになった。 CO_2 の除去率◇記号は液中の CaCO_3 濃度が高くなるほど高まり、pHの依存性がある。従って、本発明の SO_x 、 NO_x 、 CO_2 の同時吸収による処理が可能である。

【0021】実施例4

図4は燃焼排ガス中には酸素が6~10%共存するので、模擬燃焼排ガスに酸素を6%混合させたときの脱硫性能と NO_2 濃度の影響を調べた実施例を示す。脱硫性能は酸素が共存しない○記号に対し、模擬燃焼排ガスに酸素が6%混合すると(△)脱硫性能が高まる。しかし、 CO_2 の除去、 NO_2 、 NO の除去性能にはあまり影響されないことが明らかにされた。一方、吸収液に硝酸、亜硝酸イオンが共存すると脱硫性能◇記号は低下する傾向にある。

【0022】実施例5

図5は $\text{NO}_2}/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ モル比と $(\text{NO}+\text{NO}_2)$

2) の除去率を示す。 $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$ モル比を0.2 (Δ) から0.25 (\diamond)、0.4 (\circ)、0.5 (∇) に NO_2 の割合が増加する程 NO の除去率が高まる傾向にある。従って、本発明による $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を熱分解させ発生する NO を酸化した NO_2 を燃焼排ガスに混合させ NO/NO_2 モル比を1近傍に調整する方法は有効である。

【0023】実施例6

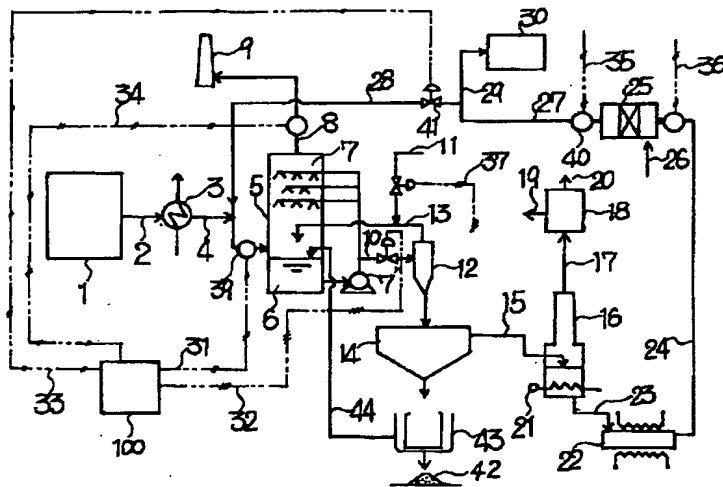
図6は $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 CaCO_3 の熱分解特性を調べた実施例を示す。分解率は電気炉で反応管を加熱しておき、空気を流通させて設定温度になったら試料約2gを反応管内に挿入し、10分間焼成したときの CaO 量から求めた。 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (\circ) は400℃近傍で80~90%が CaO に転換した。また、 CaCO_3 (Δ) は800℃近傍から熱分解が活発となる。従って、本発明の $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ の分解により NO_2 、 NO の発生が可能である。

【0024】

【発明の効果】 以上の本発明の方法によれば、 SO_x 、 NO_x および CO_2 を含む燃焼排ガス等から、 SO_x 、 NO_x および CO_2 を同時に除去でき、除去物質を無害化すると同時に再資源化に供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】 本発明の典型的な実施例のフロー工程図である。

【図2】 本発明の効果を確認するための基礎試験装置の概略図である。

【図3】 模擬燃焼排ガス中の SO_x 、 NO_x 、 CO_2 の吸収実験結果を示すグラフである。

【図4】 酸素共存、硝酸イオン共存時の脱硫性能を示すグラフである。

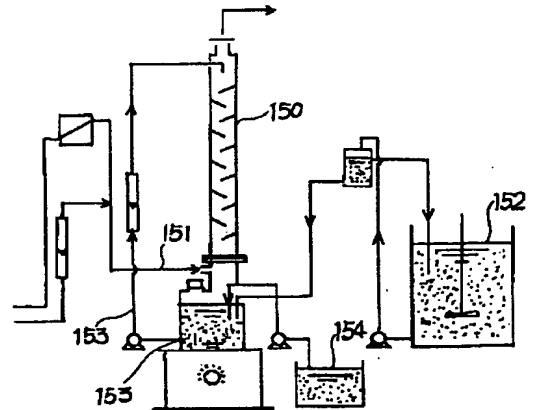
【図5】 $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$ モル比と NO の吸収特性を示すグラフである。

【図6】 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 CaCO_3 の分解特性を示すグラフである。

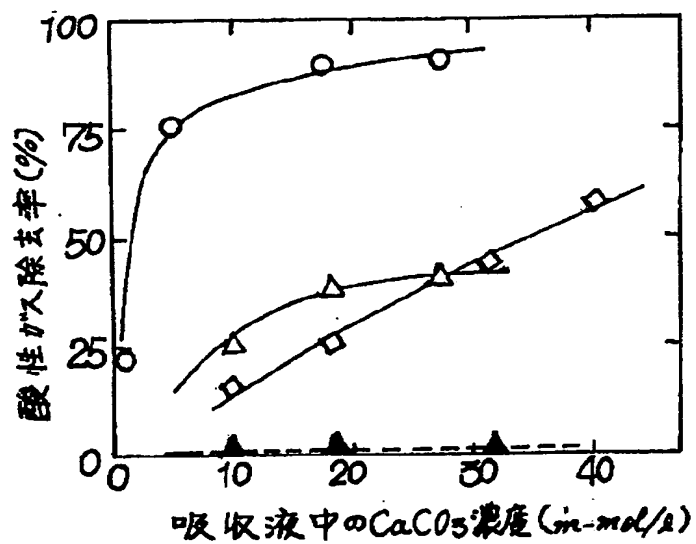
【符号の説明】

1・・・燃焼器、2、4・・・燃焼排ガス、3・・・熱交換器、5・・・吸収塔、6・・・吸収液、7・・・気液接触部、7'・・・循環ポンプ、8・・・処理ガス、9・・・煙突、10・・・吸収液抜き出しライン、11・・・吸収剤供給ライン、12・・・サイクロンまたは、石膏と石灰石分離機、14・・・シクナー、16・・・蒸発器、17、20・・・高濃度 CO_2 ガス、21・・・加熱源、22・・・加熱器、24・・・ NO_2 、 NO ガスライン、25・・・酸化器、31、32、33、34、35、36、37・・・制御ライン、100・・・演算器

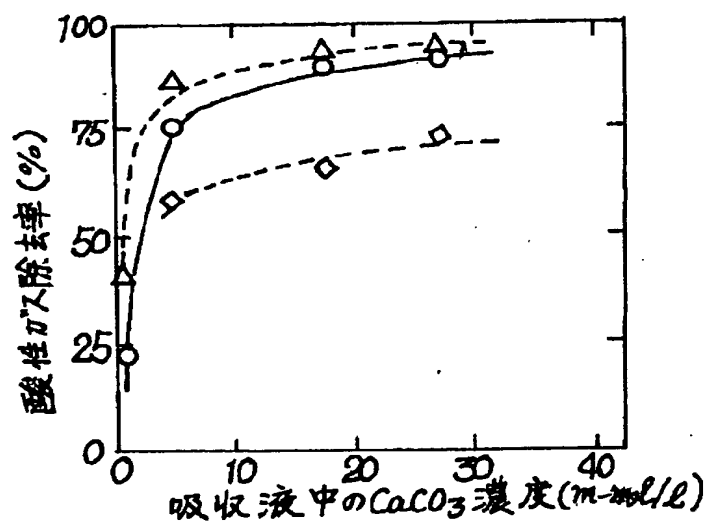
【図2】



【図3】

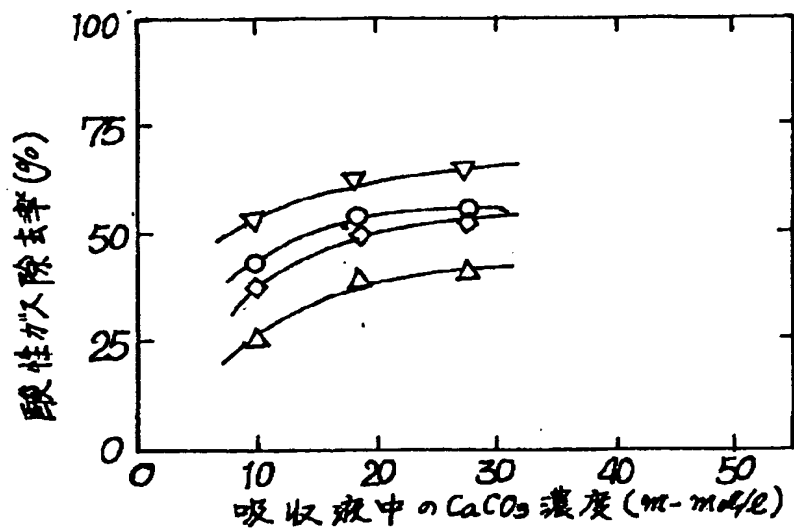


【図4】

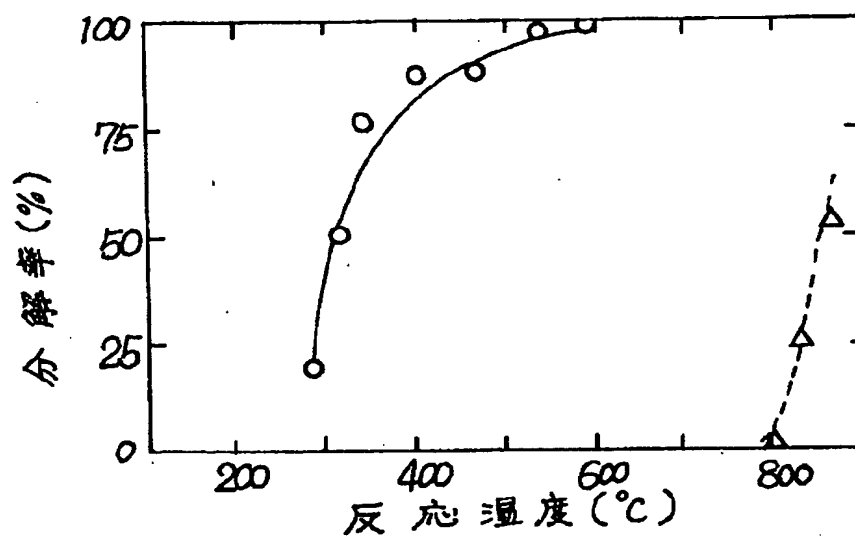


BEST AVAILABLE COPY

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 1 B 21/40

31/20

F 2 3 J 15/00

識別記号

庁内整理番号

B 7305-4G

B 7003-4G

Z 6850-3K

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 嵐 紀夫

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 宮寺 博

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内